

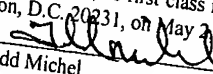


10/055,667

PATENT
Notice of Allowance Date: N/A
Batch No.: Unknown

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: MINO et al.
Serial No.: 10/055,667
Filed: January 22, 2002
Title: ALIGNED FINE PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING THE SAME
AND DEVICE USING THE SAME
Examiner: Unknown
Group Art Unit: 1771
Docket No.: 10873.876US01

CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.8: The undersigned hereby certifies that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service, as first class mail, with sufficient postage, in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on May 2, 2002.
By: 
Name: Todd Michel

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

RECEIVED

MAY 10 2002

TC 1700

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicants enclose herewith, certified copies of Japanese applications, Serial No. 2001-015380, filed January 24, 2001, Serial No. 2001-015382, filed January 24, 2001, Serial No. 2001-128874, filed April 26, 2001, and Serial No. 2001-283300, filed September 18, 2001, the right of priority of which is claimed under 35 U.S.C. § 119.

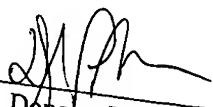
Respectfully submitted,

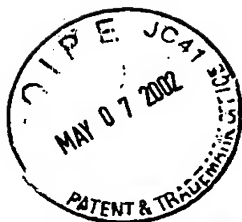
MERCHANT & GOULD P.C.
P.O. Box 2903
Minneapolis, Minnesota 55402-0903
(612) 332-5300

Dated: May 2, 2002

DPM/tvm

By


Douglas P. Mueller
Reg. No. 30,300



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-015380

[ST.10/C]:

[JP2001-015380]

出 願 人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

RECEIVED
MAY 10 2002
TC 1700

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3116398

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033730002

【提出日】 平成13年 1月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B22F 1/02

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 美濃 規央

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100097445

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103355

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

 【識別番号】 100109667

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 011305

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

特 2 0 0 1 - 0 1 5 3 8 0

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒子からなる構造物の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微粒子表面に有機コーティング膜を形成し、支持基板表面に有機コーティング膜を形成し、前記微粒子表面の有機コーティング膜と前記支持基板表面の有機コーティング膜とを接触させ、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 2】 支持基板表面と微粒子表面に有機コーティング膜を形成し、微粒子表面の有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜とを接触させ、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させ、支持基板表面上に第一の微粒子からなる構造物を形成した後に、前記支持基板上に形成した第一の微粒子からなる構造物を構成する微粒子表面の有機コーティング膜に、新たな有機コーティング膜を有する微粒子を接触させ、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させて、第二の微粒子からなる構造物の形成することを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 3】 支持基板上に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより、前記エネルギー線が照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させた後に微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 4】 支持基板上に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表面の残余部分の有機コーティング膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 5】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させて、エネルギー線照射部分にのみ微粒子からなる構造物を形成した後、エネルギー線を照射しなかった部分

に新たなエネルギー線を照射し、当該照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させ、当初形成された微粒子からなる構造物を構成する微粒子とは別種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 6】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表面の残余部分の有機コーティング膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させてエネルギー線非照射部分に微粒子からなる構造物を形成した後、再度支持基板表面に有機コーティングからなる構造物を形成し、新たに支持基板表面に形成された有機コーティング膜と当初形成された微粒子総攻勢微粒子とは別種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 7】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板表面に形成された有機コーティング膜と微粒子表面に形成された有機コーティング膜を接触せしめ、化学結合を形成した後、微粒子表面の有機コーティング膜に重合操作を施して有機コーティング膜の分子数を増大させることを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 8】 支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板上に請求項 1 または請求項 2 の方法により微粒子からなる構造物を形成した後に、当該基板にエネルギー線を照射することにより照射した箇所の微粒子からなる構造物を除去せしめたことを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 9】 微粒子表面に形成した有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜間の化学結合が共有結合、イオン結合、配位結合、分子間力のいずれかである請求項 1 から 8 記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 10】 有機コーティング膜が単分子膜または単分子膜を出発材料と

した重合膜である請求項 1 から 8 記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 1】 単分子膜がセルフアセンブル膜でチオール基、クロロシラン基、配位結合基、イソシアネート基、アルコキシシラン基を有する分子から形成される請求項 1 から 8 記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 2】 微粒子を構成する材質が金属、金属酸化物、両性元素、両性元素酸化物、樹脂、またはこれらの複数の複合体、化合物である請求項 1 から 8 記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 3】 支持基板を構成する材質が金属、金属酸化物、両性元素、両性元素酸化物、樹脂、またはこれらの複数材料の複合体、化合物である請求項 1 から 8 記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【請求項 1 4】 エネルギー線が紫外線、遠紫外線、X線、ガンマ線またはプラズマ励起である請求項 1 から 8 記載の微粒子からなる構造物の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は微粒子表面に有機コーティング膜を形成させた上で基板表面上に微粒子のからなる構造物を形成する方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来の代表的な微粒子を有する基板の形成技術としては、溶液に分散させた微粒子溶液に基板を浸漬させる方法、基板表面に前記微粒子を滴下し、バーコートする方法、同じく前記微粒子溶液を基板表面に滴下した後に回転塗布して表面に塗布する方法などがある。

【0 0 0 3】

また、数年前から微粒子表面に有機薄膜を形成する方法が開発されている。特開平 1-309902 号公報にはクロロシラン系化合物などを用いた有機材料で微粒子の表面を覆う方法が開示され、基板表面に微粒子からなる膜を形成する方法が示されている。

【0 0 0 4】

また、最近、科学雑誌サイエンス（Science、2000年3月17日号）にも微粒子表面に単分子膜様の膜を形成し、基板表面に形成させたとの報告がある。

【0005】

また、特開平2-9196号公報では微粒子のパターン形成方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の代表的な形成技術である溶液に分散させた微粒子溶液に基板を浸漬させる方法、基板表面に前記微粒子を滴下し、バーコートする方法、同じく前記微粒子溶液を基板表面に滴下した後に回転塗布して表面に塗布する方法のいずれの方法も微粒子径の単位で微粒子の膜厚を制御することができないものであり、微粒子径が小さくなればなるほど基板表面の微粒子の膜厚分布は大きくなるものである。

【0007】

また、上記特願昭63-139978は微粒子表面を単分子膜で覆う基本特許として価値あるものであるが、基板表面に微粒子を固定する方法が開示されておらず、実用面、製造面また耐久性で問題があると推測される。

【0008】

また、上記報告（Science、2000年3月17日号）によると微粒子からなる膜の厚みを制御する方法が確立されておらず、また前記特許と同様に基板表面に微粒子を置いただけで、基板と微粒子との密着性に問題があり、実用面、製造面また耐久性で大きな問題がある。

【0009】

また、従来の方法では一種類の微粒子による形成だけであった。

【0010】

しかし、機能性デバイスを実現するためには一種類の微粒子だけでなく、複数の種類の微粒子が必要である。

【0011】

従来の技術ではそのような方法の開示はなく、想定もしていなかった。

【 0 0 1 2 】

また、特開平 1 - 3 0 9 9 0 2 号公報に記載の発明では微粒子のパターンを形成する方法としては一手法が示されているが、上記先行技術と同じく微粒子と基板との結合に関しては開示されておらず、実用面、製造面また耐久性ではまだまだ問題がある。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため本発明は、微粒子表面に有機コーティング膜を形成した微粒子を支持基板上に配列せしめる方法において、支持基板表面にも有機コーティング膜を形成させ、微粒子表面の有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜とを接触せしめ、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

次に本発明の第二番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板表面と微粒子表面に有機コーティング膜を形成し、微粒子表面の有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜とを接触せしめて、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させ、支持基板表面上に第一の微粒子からなる構造物を形成した後に、当該支持基板上に形成した第一の微粒子からなる構造物を構成する微粒子表面の有機コーティング膜に、新たな有機コーティング膜を有する微粒子を接触せしめ、双方の有機コーティング膜の間で化学結合を形成させて、第二の微粒子からなる構造物の形成することを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法、また上記工程を繰り返すことにより第三またはそれ以上の微粒子からなる構造物を形成することを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法。

【 0 0 1 5 】

次に本発明の第三番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板上に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させた後に微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

次に本発明の第四番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板上に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表面の残余部分の有機コーティング膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

次に本発明の第五番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させた後に微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させて、エネルギー線照射部分にのみ微粒子からなる構造物を形成した後、エネルギー線を照射しなかった部分に新たなエネルギー線を照射し、当該照射された部分の有機コーティング膜に化学反応基を発生させ、当初形成された微粒子からなる構造物を構成する微粒子とは別種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

次に本発明の第六番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板表面に形成された有機コーティング膜にエネルギー線を照射することにより照射された部分の有機コーティング膜を除去せしめることにより支持基板表面の残余部分の有機コーティング膜と微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させてエネルギー線非照射部分に微粒子からなる構造物を形成した後、再度支持基板表面に有機コーティングからなる構造物を形成し、新たに支持基板表面に形成された有機コーティング膜と当初形成された微粒子総攻勢微粒子とは別種の微粒子を支持基板表面に接触せしめて微粒子表面の有機コーティング膜との間で化学結合を形成させることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

次に本発明の第七番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板表面に形成された有機コーティング膜と微粒子表面に形成された有機コーティング膜を

接触せしめ、化学結合を形成した後、微粒子表面の有機コーティング膜に重合操作を加える有機コーティング膜の分子数を増大させることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

次に本発明の第八番目の微粒子からなる構造物の形成方法は、支持基板上に微粒子をからなる構造物を形成する方法において、支持基板上に本発明の第一番目の微粒子からなる構造物の形成方法または本発明の第二番目の微粒子からなる構造物の形成方法により微粒子からなる構造物を形成した後に、当該基板にエネルギー線を照射することにより照射した箇所の微粒子からなる構造物を除去せしめたことを特徴とする微粒子からなる構造物の形成方法である。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

微粒子表面に形成した有機コーティング膜と支持基板表面の有機コーティング膜間の化学結合は共有結合、イオン結合、配位結合、分子間力のなかから形成される。そのため微粒子と基板とは結合され、従来の技術で課題であった実用面、製造面また耐久性で問題が解決される。さらに、必要に応じて微粒子同士間での結合も行われるので、このときも実用面、製造面また耐久性で問題が解決される。

【 0 0 2 2 】

また、有機コーティング膜が単分子膜または単分子膜を出発材料とした重合膜であるので、微粒子の間隔が制御することが可能となる。

【 0 0 2 3 】

また、単分子膜がセルフアセンブル膜でチオール基、クロロシラン基、配位結合基、イソシアネート基、アルコキシシラン基を有する分子から形成されるので、微粒子の素材に応じた有機コーティング膜形成が可能となり、微粒子と有機コーティング膜を構成する分子との間に化学結合が形成されるため実用面、製造面また耐久性で問題が解決される。

【 0 0 2 4 】

また、微粒子を構成する材質が金属、金属酸化物、両性元素、両性元素酸化物、樹脂、またはこれらの複数の複合体、化合物であるので、多様な機能性能の要

求に応じた基板と結合した微粒子からなる構造物の形成が可能となる。

【0025】

また、支持基板を構成する材質が金属、金属酸化物、両性元素、両性元素酸化物、樹脂、またはこれらの複数材料の複合体、化合物であるので、多様な機能性能の要求に応じた基板と結合した微粒子からなる構造物の形成が可能となる。

【0026】

また、エネルギー線が紫外線、遠紫外線、X線、ガンマ線で使用可能であるので、有機コーティング膜を構成する多様な官能基を使用することが可能となる。

【0027】

また、エネルギー線としてプラズマを使うことにより容易に化学反応基を発生させることもでき、本方式によっても有機コーティング膜を構成する多様な官能基を使用することが可能となる。

【0028】

また、本発明で使用することが出来る化合物としては、下記のを例示することが出来る。

【0029】

以下に、本発明の微粒子からなる構造物構造形成の具体的実施例を説明する。

【0030】

(実施例1)

乾燥雰囲気中で非水系不活性溶媒としてヘキサン100mLに末端官能基としてフェニル基を有するクロロシラン化合物を加えて0.01mol/Lのヘキサン溶液を作成した。次にその溶液に磁性微粒子1を100mg加え、よく攪拌した。半時間後に当該乾燥雰囲気中で上記ヘキサン溶媒及び未反応のクロロシラン化合物と磁性微粒子を分離した。この操作により磁性微粒子表面上に上記クロロシラン化合物からなる単分子膜2が形成された(図1)。

【0031】

一方、乾燥雰囲気中でヘキサデカンとクロロホルムの容積比4対1の溶媒を作成し、当該溶媒100mLに末端官能基として CH_2Cl 基を有するクロロシラン化合物を加えて0.01mol/Lのヘキサデカン/クロロホルム混合溶液を作

成した。乾燥雰囲気でこの溶液 2 0 m L を採り、磁性微粒子を保持するシリコン基板 3 を上記溶液に浸漬し、緩やかに攪拌した。半時間後に同じく乾燥雰囲気で上記混合溶液から上記基板を取り出し、乾燥雰囲気で上記基板をクロロホルムに浸漬して洗浄を行った。その後、上記基板 3 を取り出した。基板表面上には上記クロロシラン化合物からなる単分子膜 4 が形成された。

【 0 0 3 2 】

次に、上記基板表面に上記磁性微粒子を保持する操作を行った。上記単分子膜形成を終えた磁性微粒子をクロロホルムに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよく、本実施例の場合はクロロホルム 5 0 m L に対して 1 0 0 m g とした。上記基板を入れたマイクロ反応容器を油浴に置き、上記基板上にスポイトを用いて上記クロロホルム溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記クロロホルム溶液で濡れた状態にした。さらに塩化アルミニウムをごく少量加えて、攪拌子によりよく攪拌した。次いで油浴の温度を上げて、1 2 0 度程度に設定し、加熱した。基板上のクロロホルムはすぐに気化するのでそれを抑えるためマイクロ反応容器に冷却管を取り付けてクロロホルム溶液の減少を抑えた。1 時間後、基板上には磁性微粒子が残り、磁性微粒子と基板の双方の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は基板表面に形成された単分子膜の官能基と磁性微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してのみ行われ、磁性微粒子表面に形成された単分子膜の官能基同士では反応が起きず、反応後に基板をヘキサンで洗うことにより未反応の磁性微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には反応が起きた磁性微粒子が化学結合 5 で固定された。この磁性微粒子は結果として基板表面上に微粒子からなる構造物 6 を形成した（図 2）。反応後は高解像度電子顕微鏡によりシリコン基板上に微粒子の膜の形成が行われていることを確認し、またクロロホルム、アセトンの溶剤により微粒子の膜がシリコン基板から剥離しないことも上記の高解像度電子顕微鏡により確認した。なお、以下の実施例での評価も上記と同様の手法にて実施し、確認を行った。

【 0 0 3 3 】

（実施例 2）

乾燥雰囲気でブチルアルコール 1 0 0 m L に水酸基を末端官能基として有する

チオール化合物を加えて0.01mol/Lのブチルアルコール溶液を作成した。次にその溶液に貴金属微粒子100mg(10)を加え、よく攪拌した。半時間後に当該乾燥雰囲気で上記ブチルアルコールおよび未反応のチオール化合物と貴金属微粒子を分離して、貴金属微粒子表面上に上記チオール化合物からなる単分子膜11が形成された。

【0034】

一方、上記貴金属微粒子を保持する基板12に対しても単分子膜形成操作を行った。乾燥雰囲気でヘキサデカンとクロロホルムの容積比4対1の溶媒を作成し、当該溶媒100mLにエポキシ基を末端官能基を有するクロロシラン化合物を加えて0.01mol/Lのヘキサデカン/クロロホルム混合溶液を作成した。乾燥雰囲気でこの溶液20mLを採り、上記基板を上記溶液に浸漬し、緩やかに攪拌した。半時間後に同じく乾燥雰囲気で上記混合溶液から上記基板を取り出し、乾燥雰囲気で上記基板をクロロホルムに浸漬して洗浄を行った。その後、基板を取り出した。基板表面上には上記クロロシラン化合物からなる単分子膜13が形成された。

【0035】

次に、上記基板表面に上記貴金属微粒子を保持する操作を行った。上記単分子膜形成を終えた磁性微粒子をブチルアルコールに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよく、本実施例の場合はヘキサン50mLに対して100mgとした。上記基板をホットプレート上に置き、上記基板上にスポイトを用いて上記ブチルアルコール溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記ブチルアルコール溶液で濡れた状態にした。次いでホットプレートの温度を上げて、150度程度に設定し、加熱した。基板上のブチルアルコールはすぐに気化し、基板上には貴金属微粒子が残り、貴金属微粒子と基板の双方の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は基板表面に形成された単分子膜の官能基と貴金属微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してだけ行われ、貴金属微粒子表面に形成された単分子膜の官能基同士では反応が起きず、反応後に基板をブチルアルコールで洗うことにより未反応の貴金属微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には反応が起きた貴金属微粒子が化学結合14で固定さ

れた。この貴金属微粒子は結果として基板表面上に微粒子からなる構造物 1 5 を形成した (図 3)。

【 0 0 3 6 】

(実施例 3)

エチルアルコールを溶媒にして末端にアミノ基を官能基として有するメトキシシラン化合物の 0. 0 1 モル溶液を作成した。この溶液 5 0 m L に磁性微粒子 1 0 m g (2 0) を加えて、緩やかに攪拌し、つぎに反応促進のため 1 M 塩化水素水を 1 m L 加えてさらに攪拌した。半時間後に固液分離を行って、磁性微粒子を取り出し、エチルアルコール 1 0 0 m L 中に当該磁性微粒子約 1 0 m g を入れて、緩やかに攪拌して洗浄した。その後、再び固液分離を行って磁性微粒子を取り出した。次に当該磁性微粒子を 1 2 0 ℃ に設定したバーク装置に入れて、半時間静地した。これらの操作によって磁性微粒子表面にメトキシシラン化合物からなる単分子膜 2 1 が形成された。

【 0 0 3 7 】

一方、磁性微粒子を保持する基材表面にも同様の処理を行い、単分子膜を形成した。エチルアルコールを溶媒にして末端にカルボキシル基を官能基として有するメトキシシラン化合物の 0. 0 1 モル溶液を作成した。この溶液 5 0 m L をシャーレに採り、その溶液に塩化水素水を 1 m L 加えた後に、2 c m × 3 c m のシリコン基板 2 2 を浸漬し、およそ 1 時間静地した。次にシリコン基板を溶液から取り出し、エチルアルコールで数度基板表面を洗った。基板表面に乾燥窒素ガスを当てて基板表面を乾燥し、その後、1 2 0 ℃ に維持したバーク装置に当該基板を入れて、半時間静地した。これらの操作を経てシリコン基板表面にメトキシシラン化合物からなる単分子膜 2 3 が形成された。

【 0 0 3 8 】

次に、上記磁性微粒子およそ 1 0 m g をエチルアルコール 1 0 m L に加えて上記単分子膜形成を終えた磁性微粒子をエチルアルコールに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよい。上記基板をホットプレート上に置き、上記基板上にスポイトを用いて上記エチルアルコール溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記エチルアルコール溶液で濡れた状態にした。次いでホットプレートの温度を上げ

て、150度程度に設定し、加熱した。基板上のエチルアルコールはすぐに気化し、基板上には磁性微粒子が残り、磁性微粒子と基板の双方の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は基板表面に形成された単分子膜の官能基と磁性微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してだけ行われ、磁性微粒子表面に形成された単分子膜の官能基同士では反応が起きず、反応後に基板をエチルアルコールで洗うことにより未反応の磁性微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には反応が起きた磁性微粒子が化学結合24で固定された。この磁性微粒子は結果として基板表面上に微粒子からなる構造物25を形成した(図4)。

【0039】

(実施例4)

実施例2に示すように、水酸基を末端官能基として有するチオール化合物からなる磁性微粒子30の表面上に上記単分子膜31を形成し、上記磁性微粒子を保持する基板32に対してもエポキシ基を末端官能基として有するクロロシラン化合物からなる単分子膜33が形成し、その後、上記基板表面に上記磁性微粒子を保持する化学結合反応の操作を行い、その結果、上記磁性微粒子は基板表面上で化学結合34を形成し、微粒子からなる構造物35を形成した(図5)。

【0040】

つぎに、乾燥雰囲気中でヘキサデカンとクロロホルムの容積比4対1の溶媒を作成し、当該溶媒100mLにエポキシ基を末端官能基として有するクロロシラン化合物を加えて0.01mol/Lのヘキサデカン/クロロホルム混合溶液を作成した。乾燥雰囲気中でこの溶液20mLを採り、磁性微粒子36に上記溶液を接触させて、緩やかに攪拌した。半時間後に同じく乾燥雰囲気中で上記混合溶液から上記微粒子の接触を終え、乾燥雰囲気中で上記微粒子をクロロホルムに接触させて洗浄を行った。その後、上記微粒子を取り出した。一連の操作を終えて上記微粒子の表面上には上記クロロシラン化合物からなる単分子膜37が形成された。

【0041】

次に、上述の基板32の表面に磁性微粒子30を保持する操作を行った基板に新たに今回作成した磁性微粒子35を接触させる操作を行った。上記単分子膜形

成を終えた磁性微粒子をブチルアルコールに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよく、本実施例の場合はヘキサン 5 0 m L に対して 1 0 0 m g とした。上記基板をホットプレート上に置き、上記基板上にスポイトを用いて上記ブチルアルコール溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記ブチルアルコール溶液で濡れた状態にした。次いでホットプレートの温度を上げて、1 5 0 度程度に設定し、加熱した。基板上のブチルアルコールはすぐに気化し、基板上には磁性微粒子が残り、先に基板上に形成された微粒子からなる構造物の磁性微粒子と今回単分子膜の処理を行った微粒子の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は 2 種類の磁性微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してだけ行われ、今回形成した磁性微粒子表面に形成された単分子膜の官能基と基板に形成されている単分子膜間では反応が起きず、反応後に基板をブチルアルコールで洗うことにより未反応の磁性微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には微粒子からなる構造物の微粒子と反応が起きた新しい磁性微粒子が化学結合 3 8 で固定された。結果として、この磁性微粒子は基板表面上に第二の微粒子からなる構造物 3 9 の構造を形成した (図 6)。

【 0 0 4 2 】

(実施例 5)

実施例 2 に示す基板に形成した最初の単分子膜が微粒子表面に形成されている微粒子からなる構造物 3 5 を用いて、実施例 4 にて形成された第二の微粒子からなる構造物 3 9 の形成が実施された基板に再度微粒子からなる構造物の形成を行った。

【 0 0 4 3 】

操作方法是実施例 2 に示す条件と同じにした。その結果、実施例 4 に示した第二の微粒子からなる構造物の微粒子からなる構造物の上に新たに第三の微粒子からなる構造物 4 0 を形成することが確認された (図 7)。

【 0 0 4 4 】

さらなる微粒子の累積からなる構造物形成は実施していないが、同様の一連の操作を繰り返すことにより任意の累積数の微粒子からなる構造物が形成できると推測できる。

【 0 0 4 5 】

また、異種の材料に微粒子の積からなる構造物構造も本方式により累積総数を制御しながら形成できると推測される。

【 0 0 4 6 】

(実施例 6)

末端にハロゲン基（本実施例では臭素）を有するクロロシラン系材料をシリコーンオイルにおよそ 1 重量%の濃度になるように溶かした。この溶液 1 0 0 m L に対してシリコン系無機微粒子 5 0 を 1 0 g 入れてよく攪拌したところ、シリコン系無機微粒子の表面でクロロシラン系材料が脱塩化水素反応を起こして、シリコン系無機微粒子の表面にクロロシラン系材料からなる単分子膜 5 1 が形成された。反応を終えた上記溶液から未反応クロロシラン系材料を含むシリコーンオイルを除き、さらに数度、多量のクロロホルムを加えてシリコン系微粒子を洗浄し、最後に反応を終えたシリコン系無機微粒子を得た。

【 0 0 4 7 】

また、上記微粒子を置く基板となるガラス板 5 2 にも同様に不飽和結合基を有するクロロシラン系材料のシリコーンオイル溶液を作成し、この溶液にガラス板を接触させ、反応後のガラス板をクロロホルムで洗浄して、表面に単分子膜 5 3 が形成されたガラス板を得た。

【 0 0 4 8 】

上記の単分子膜が形成されたガラス基板にエネルギー線として X 線を照射した。X 線照射によりガラス基板上の単分子膜の不飽和結合基は励起され、反応活性部位に変化した。直ちに上記単分子膜が形成されているシリコン系無機微粒子を基板表面に接触させたところガラス基板上の単分子膜とシリコン系無機微粒子表面の単分子膜が化学結合 5 4 を生じ、ガラス基板上にシリコン系無機微粒子が固定された。この化学結合は微粒子間では生じず、結果としてガラス基板上には微粒子からなる構造物のみを形成することが出来た（図 8）。

【 0 0 4 9 】

このエネルギー線照射を繰り返し行うことにより任意の微粒子からなる構造物を形成できることが可能になる。

【 0 0 5 0 】

(実施例 7)

実施例 1 と同様に乾燥雰囲気中で非水系不活性溶媒としてヘキサン 1 0 0 m L に末端官能基としてフェニル基を有するクロロシラン化合物を加えて 0 . 0 1 m o l / L のヘキサン溶液を作成した。次にその溶液に磁性微粒子 (6 0) 1 0 0 m g を加え、よく攪拌した。半時間後に当該乾燥雰囲気中で上記ヘキサン溶媒及び未反応のクロロシラン化合物と磁性微粒子を分離した。この操作により磁性微粒子表面上に上記クロロシラン化合物からなる単分子膜 6 1 が形成された (図 9) 。

【 0 0 5 1 】

一方、上記磁性微粒子を保持する基板 6 2 に対しても微粒子と同様の単分子膜形成操作を行ない、末端官能基として CH_2Cl 基を有する単分子膜を形成した。乾燥雰囲気中でヘキサデカンとクロロホルムの容積比 4 対 1 の溶媒を作成し、当該溶媒 1 0 0 m L に末端官能基を有するクロロシラン化合物を加えて 0 . 0 1 m o l / L のヘキサデカン / クロロホルム混合溶液を作成した。乾燥雰囲気中でこの溶液 2 0 m L を採り、上記基板を上記溶液に浸漬し、緩やかに攪拌した。半時間後に同じく乾燥雰囲気中で上記混合溶液から上記基板を取り出し、乾燥雰囲気中で上記基板をクロロホルムに浸漬して洗浄を行った。その後、基板を取り出した。基板表面上には上記クロロシラン化合物からなる単分子膜 6 3 が形成された (図 1 0) 。

【 0 0 5 2 】

次に、基板を金属マスクを介して 5 0 0 W 高圧紫外線ランプ 6 4 下に置き、紫外線を照射した。3 0 秒の照射により紫外線が照射された部分の基板上単分子膜は除去され、金属マスク 6 5 で覆われたところだけに単分子膜 6 6 が残った (図 1 1) 。

【 0 0 5 3 】

次に、実施例 1 と同じく上記基板表面に上記磁性微粒子を保持する操作を行った。上記単分子膜形成を終えた磁性微粒子をクロロホルムに分散させた液を調整した。その濃度は適宜でよく、本実施例の場合はクロロホルム 5 0 m L に対して 1 0 0 m g とした。上記基板を入れたシャーレをホットプレート上に置き、上記

基板上にスポイトを用いて上記クロロホルム溶液を数箇所滴下して、基板表面が上記クロロホルム溶液で濡れた状態にした。さらに塩化アルミニウムをごく少量加えて、よく攪拌した。次いでホットプレートの温度を上げて、120度程度に設定し、加熱した。基板上のクロロホルムはすぐに気化するのでシャーレでふたをしてクロロホルムの減少を抑えた。1時間後、基板には磁性微粒子が残り、磁性微粒子と基板の双方の表面に形成された単分子膜の官能基同士の化学反応が行われた。この反応は基板表面に金属マスクを介して形成された単分子膜の官能基と磁性微粒子表面に形成された単分子膜表面の官能基に対してのみ行われ、磁性微粒子表面に形成された単分子膜の官能基同士および紫外線照射された基板部分では反応が起きず、反応後に基板をヘキサンで洗うことにより未反応の磁性微粒子は基板から洗い落とすことが出来、基板上には反応が起きた磁性微粒子が化学結合67で固定された。この磁性微粒子は結果として基板表面上の金属マスクで覆われていた部分にのみに微粒子からなる構造物を形成した(図12)。

【0054】

(実施例8)

実施例7でパターン形成された微粒子からなる構造物70の基板に新たなクロロシラン材料を用いて微粒子からなる構造物が形成されなかった部分にのみ新たな単分子膜71を形成した。ヘキサデカンとクロロホルムの体積比4対1の混合液に濃度1%の末端二重結合のクロロシラン化合物の溶液を作成した。この溶液に先のパターン化された微粒子からなる構造物構造の基板を浸漬した。半時間後基板を取り出し、クロロホルムで洗浄を行った。以上の操作により実施例7で紫外線を照射することによって実施例7で単分子膜が除去された箇所に再度末端二重結合を有する単分子膜が形成された。なお、すでに微粒子のパターンが形成されているところの微粒子表面や基板上には新たな単分子膜の形成は認められなかった。よって選択的な単分子膜形成がなされたものと考えられる。

【0055】

ついで、上記基板に過マンガン酸カリウム水溶液を用いて単分子膜構成分子末端の二重結合の酸化処理を行った。約10時間の浸漬によって、二重結合部分はCOOH基に変化した。

【 0 0 5 6 】

微粒子には貴金属微粒子 7 2 を用いた。末端アミノ基のチオール系材料をエチルアルコールに溶かし、そこに貴金属微粒子を入れ、24 時間攪拌することにより貴金属微粒子表面にチオール材料による単分子膜 7 3 が形成された。

【 0 0 5 7 】

上記基板と上記貴金属微粒子を用いて微粒子の基板上への固定操作を実施した。ヘキサンに単分子膜を形成した貴金属微粒子を分散し、その液を基板に滴下し、120℃で加熱処理した。この処置により貴金属微粒子の有機コーティング膜と基板表面の有機コーティング膜は化学結合 7 4 を形成し、新たに貴金属粒子からなる構造物 7 5 が基板 6 2 に固定された (図 1 3)。

【 0 0 5 8 】

(実施例 9)

実施例 5 で形成した 3 層構造の微粒子からなる構造物が形成された基板 8 0 に金属マスクを介して電子線を照射した。その後、上記基板を四塩化炭素に浸漬したところ電子線を照射した部分の微粒子からなる構造物は除去され、電子線が照射されなかったところのみ微粒子からなる構造物が残り、基板上に微粒子からなる構造物のパターン 8 1 が形成された (図 1 4)。

【 0 0 5 9 】

なお、基板に形成する有機コーティング膜と微粒子に形成する有機コーティング膜の材料の系統を同じにする必要はなく、それぞれの材質などに合わせて適宜選択すればよい。

【 0 0 6 0 】

なお、実施例では磁性微粒子の例を多く示してあるが、何も磁性微粒子に限る必要はなく、光学的、誘電的、電気的、量子的、強度的な性能を必要とする場合はそれに代わる材料であっても良いことは言うまでもない。

【 0 0 6 1 】

なお、実施例では熱工程を明記していないが、磁性的性質を出すために後工程で熱処理を施すことがあることもある。

【 0 0 6 2 】

なお、本実施例で示す化学結合の事例は一例であり、化学結合、特に共有結合を形成する化学反応は非常に効果が大であることは言うまでもない。次にごく一部であるが、実施例に示す以外の化学結合を形成する反応事例のみを列挙する。

【 0 0 6 3 】

- アミノ基と - C l C O 基反応系
- 水酸基と - R O S i 基反応系
- ベンジル基と - アミノ基反応系
- ベンジル基と - フェニル基反応系
- アルデヒド基と - アミノ基反応系
- フェニル基と - アルキル基反応系
- フェニル基と - C l C O 基反応系
- ベンジル基と - ベンゾアルデヒド基反応系
- イソシアネート基と - アミノ基反応系
- イソシアネート基と - 水酸基反応系
- エポキシ基と - アミノ基反応系
- カルボキシル基と - 水酸基反応系
- 不飽和結合基と - ハロゲン基反応系
- カルボキシル基と - アミノ基反応系

【 0 0 6 4 】

【発明の効果】

以上のように本発明では基板上への微粒子の固定を可能となり、生産性、耐久性、実用性で大幅な向上が期待できる。さらに、今後必要となる機能の特定などを実現するパターン形成も実現可能となり、これらの効果により、その工業的価値は大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

第 1 の実施例での磁性微粒子の模式図

【図 2】

第 1 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 3】

第 2 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 4】

第 3 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 5】

第 4 の実施例の第一工程後の微粒子からなる構造体の模式図

【図 6】

第 4 の実施例での最終工程後の微粒子からなる構造体の模式図

【図 7】

第 5 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 8】

第 6 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 9】

第 7 の実施例での磁性微粒子の模式図

【図 10】

第 7 の実施例での基板の模式図

【図 11】

第 7 の実施例でのエネルギー線照射工程の模式図

【図 12】

第 7 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 13】

第 8 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【図 14】

第 9 の実施例での微粒子からなる構造体の模式図

【符号の説明】

- 1, 10, 20, 30, 36, 50, 60, 72 微粒子
2, 4, 11, 13, 21, 23, 31, 33, 37, 51, 53, 61, 6
3, 66, 71, 73 単分子膜
3, 12, 22, 32, 52, 62, 80 基板

5, 14, 24, 34, 38, 54, 67, 74 化学結合

6, 15, 25, 35, 39, 40, 70, 75 微粒子からなる構造物

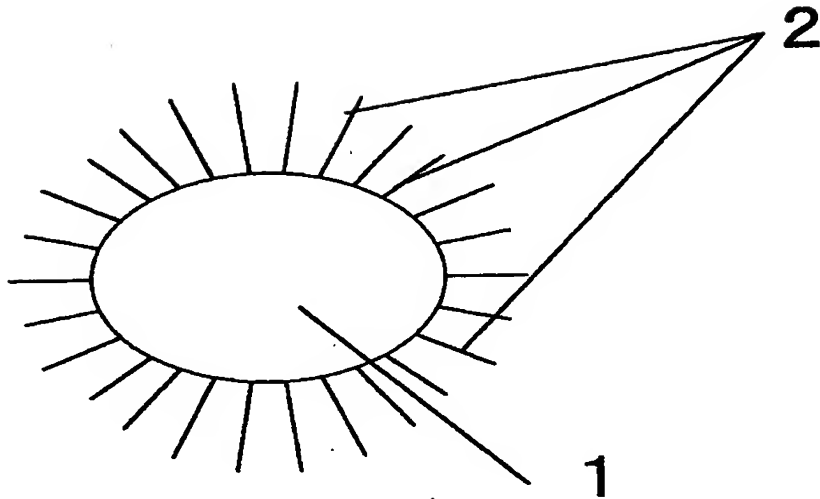
64 高圧紫外線ランプ

65 金属マスク

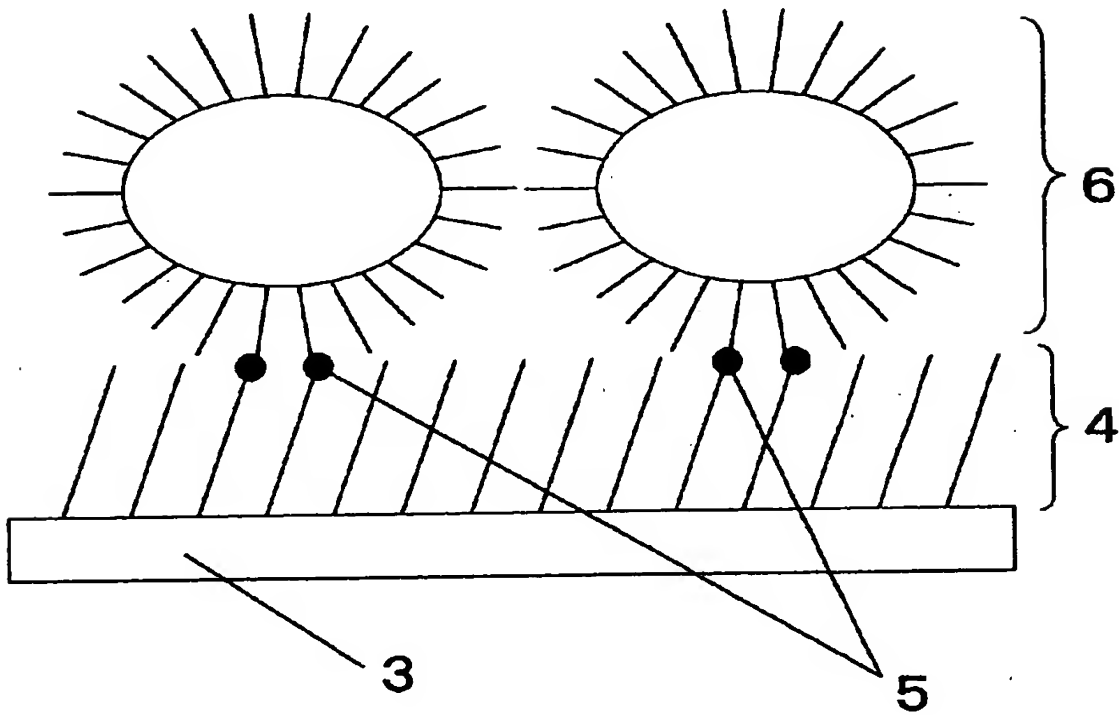
81 微粒子からなる構造物のパターン

【書類名】 図面

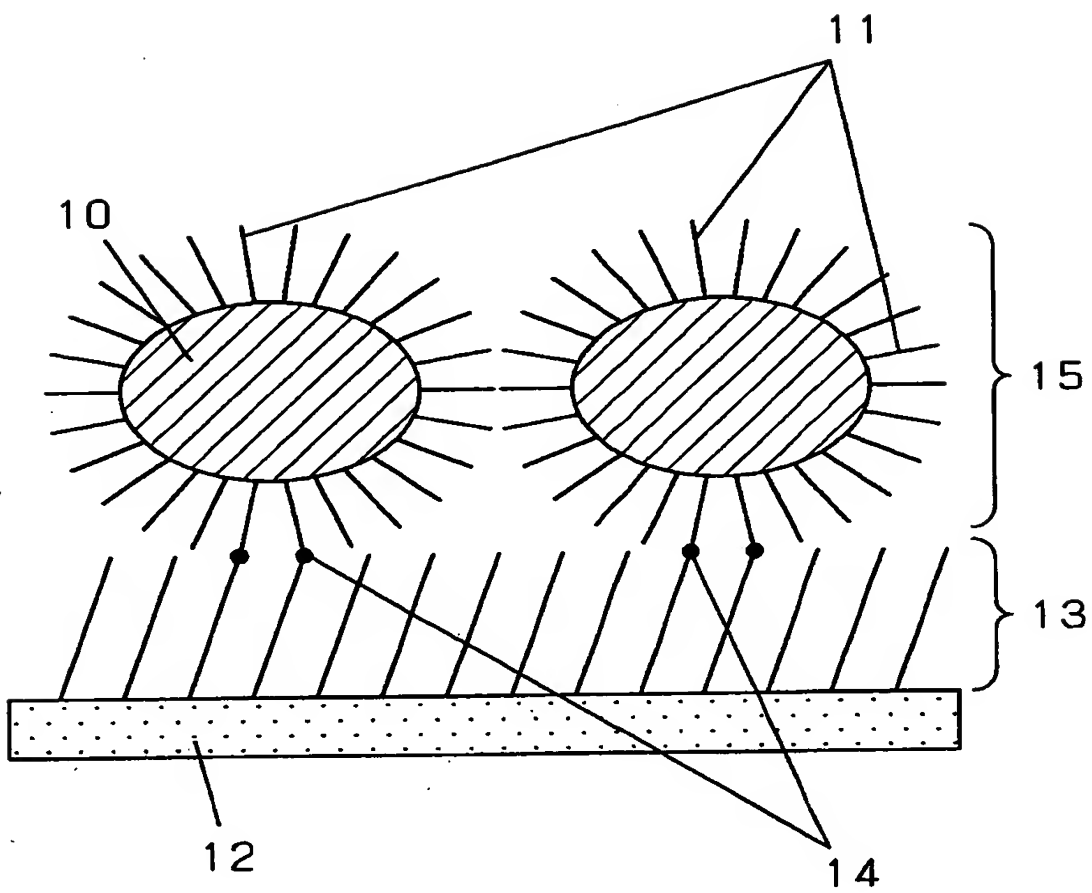
【図1】



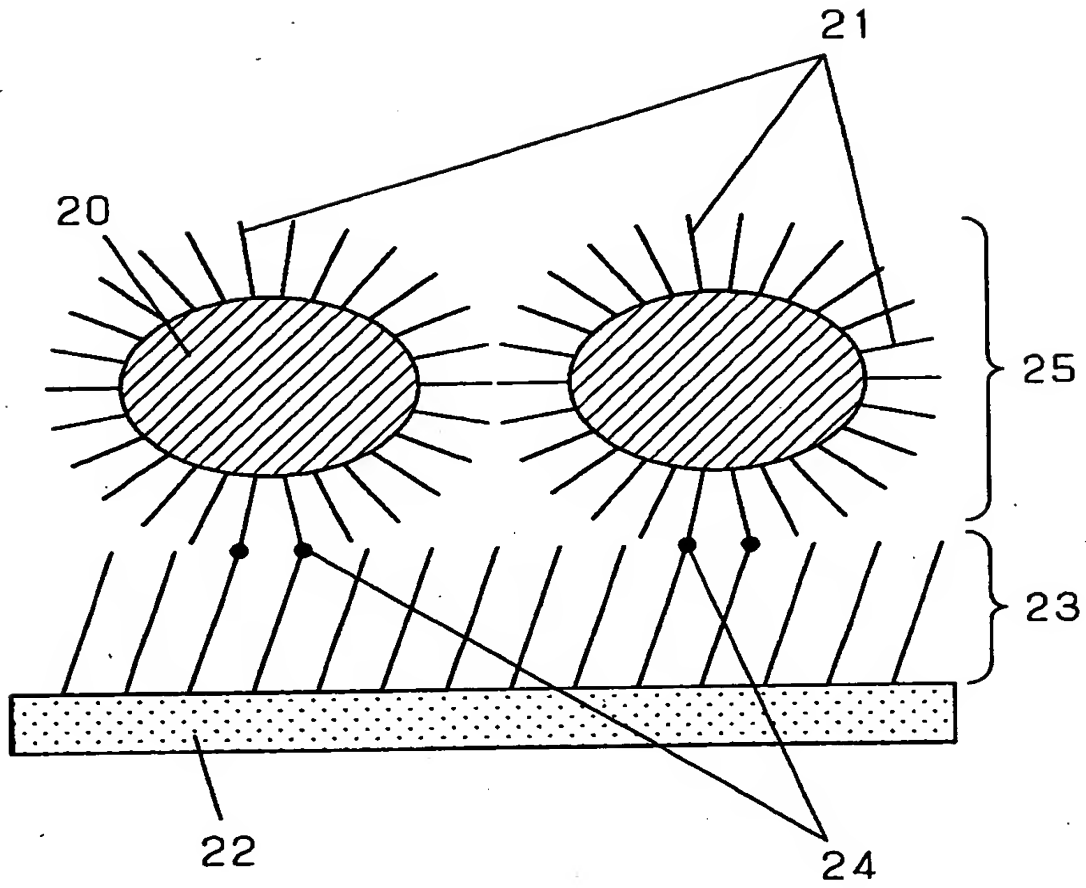
【図2】



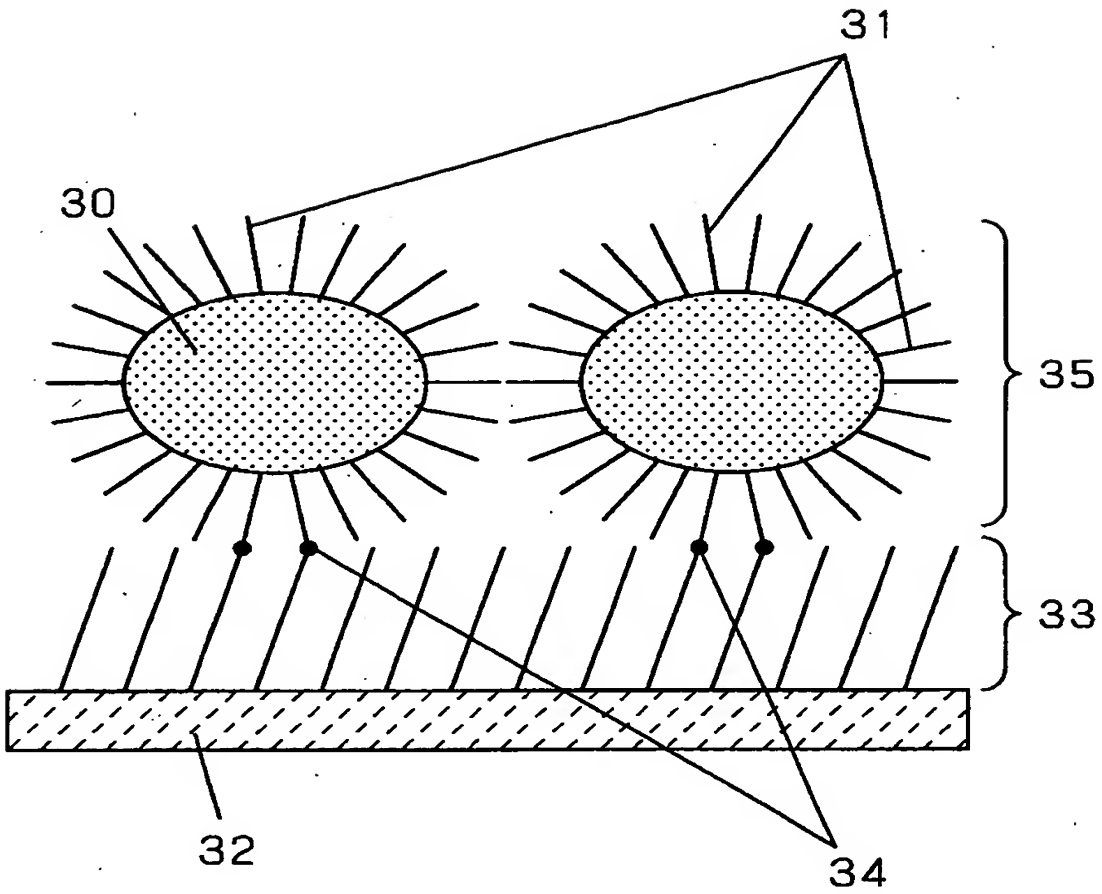
【図 3】



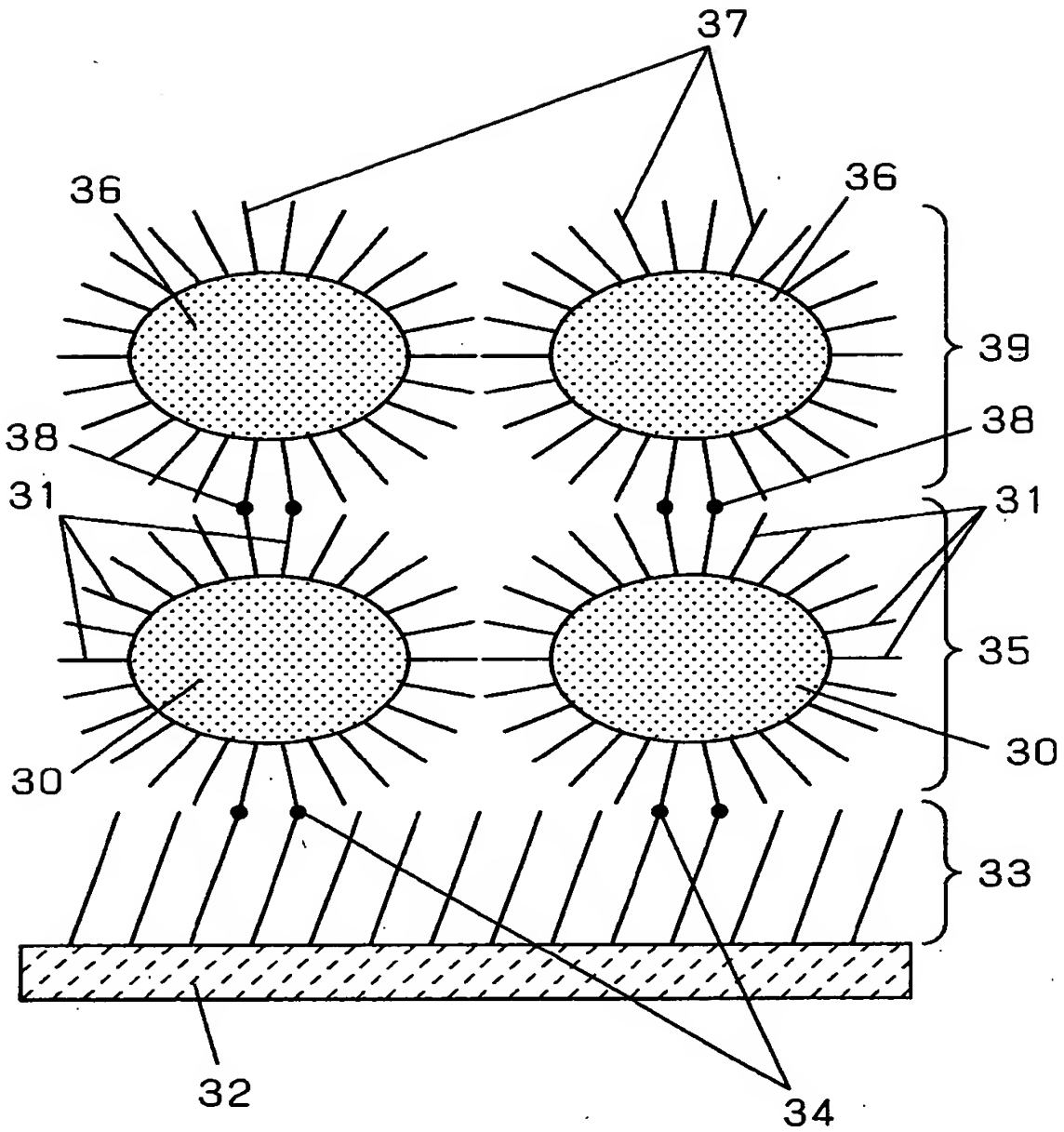
【図4】



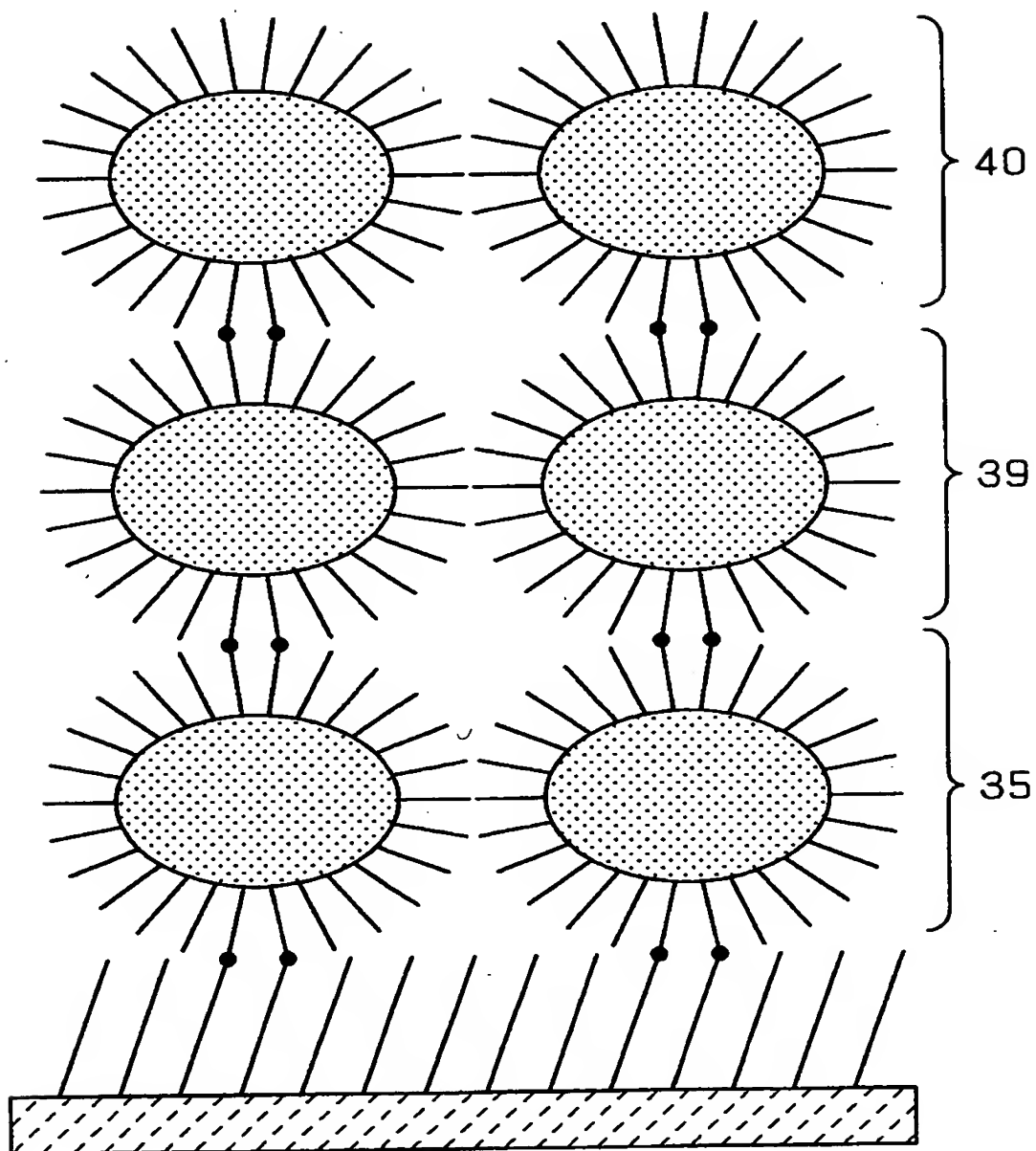
【図 5】



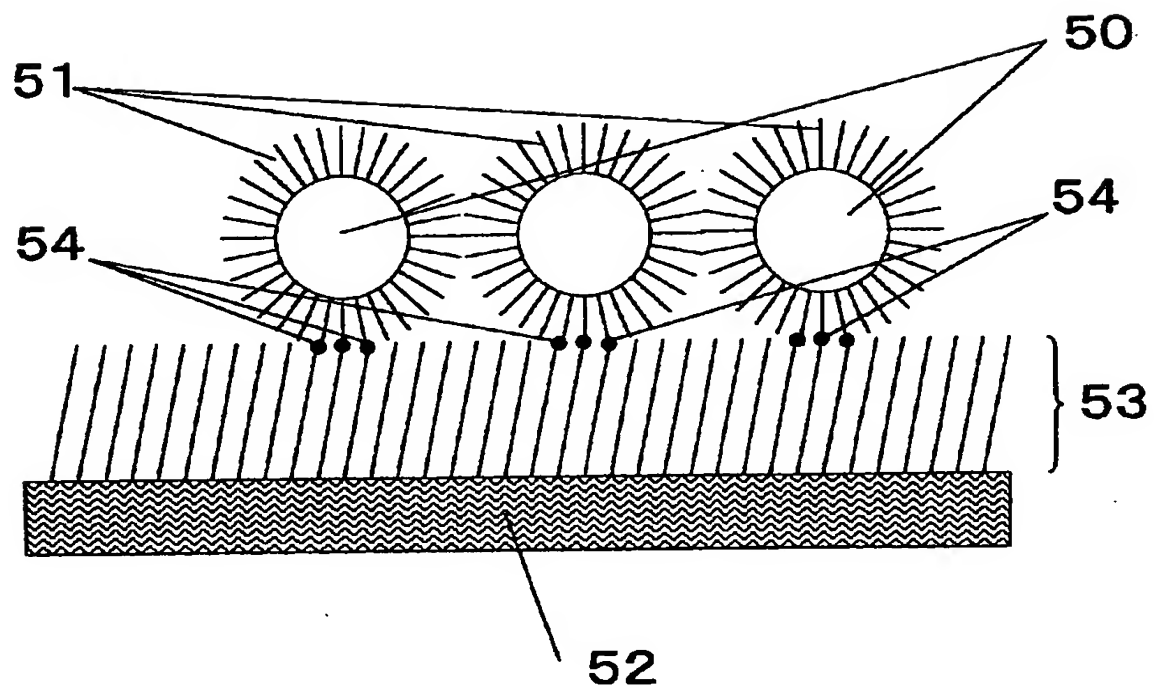
【図 6】



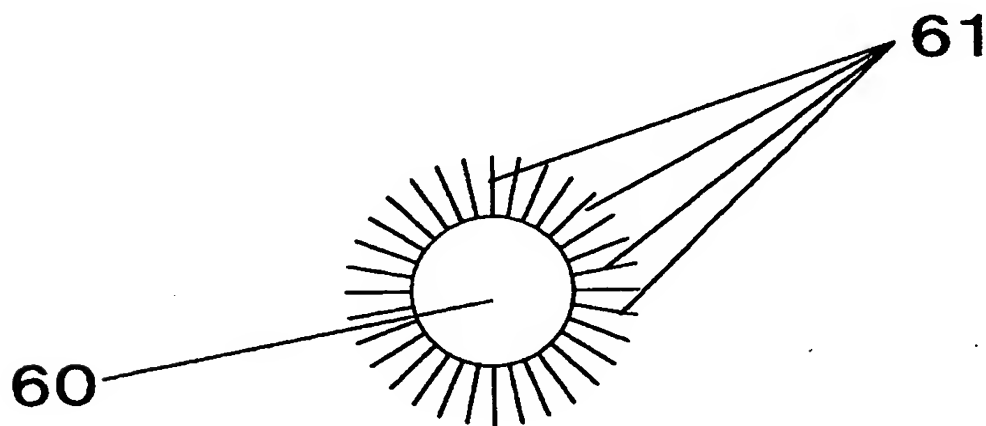
【図 7】



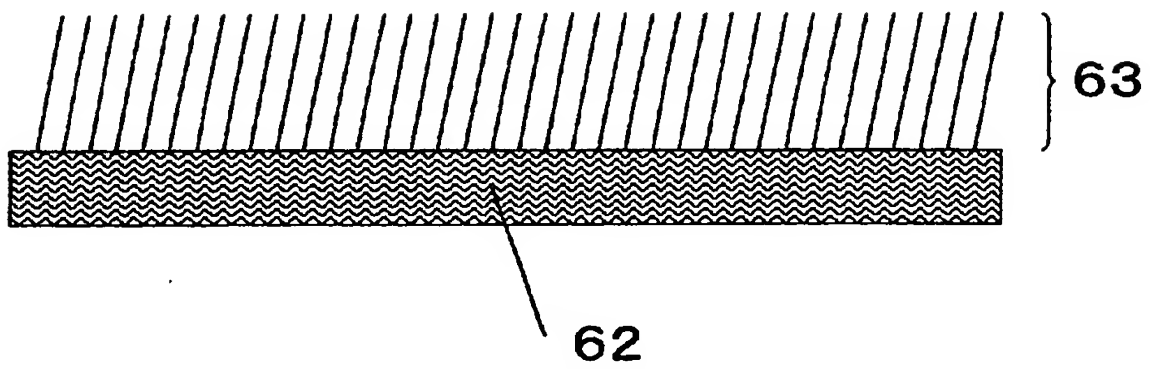
【図8】



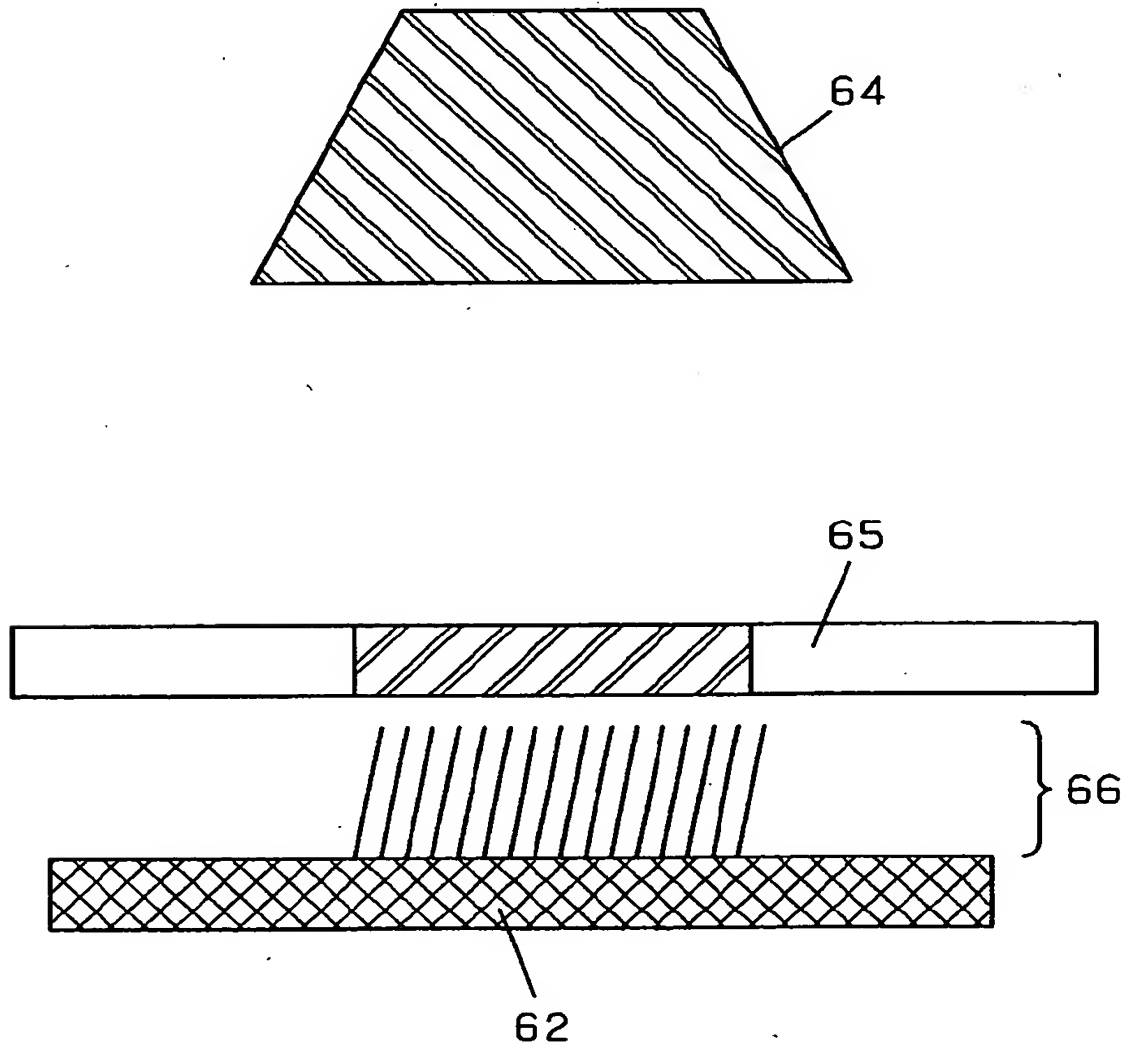
【図9】



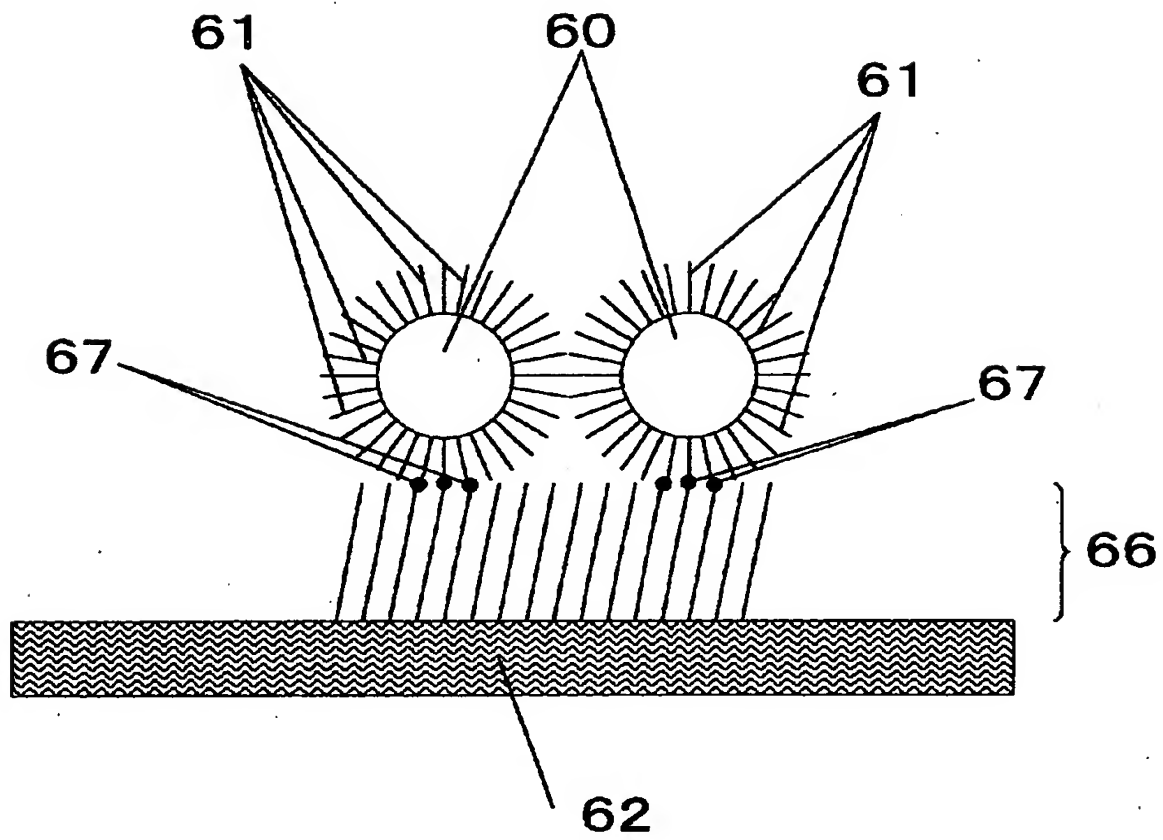
【図10】



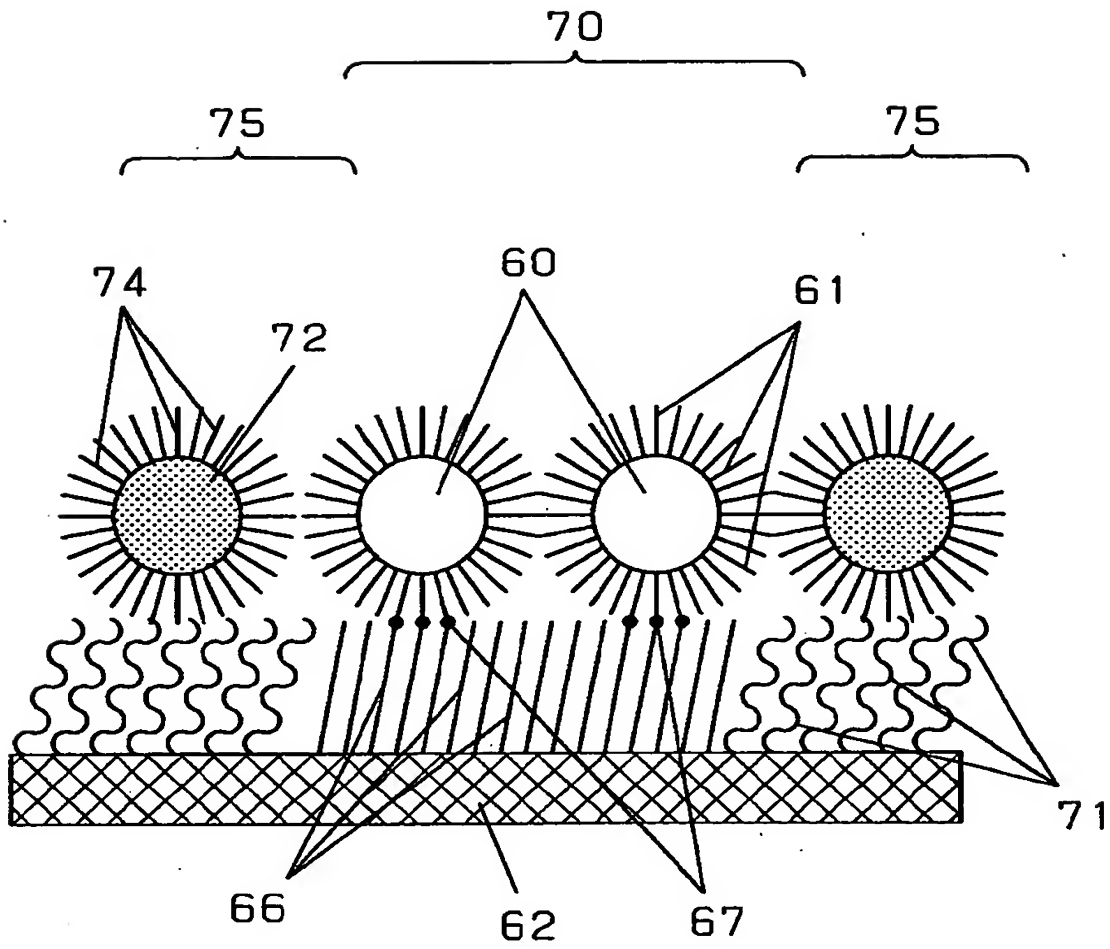
【図11】



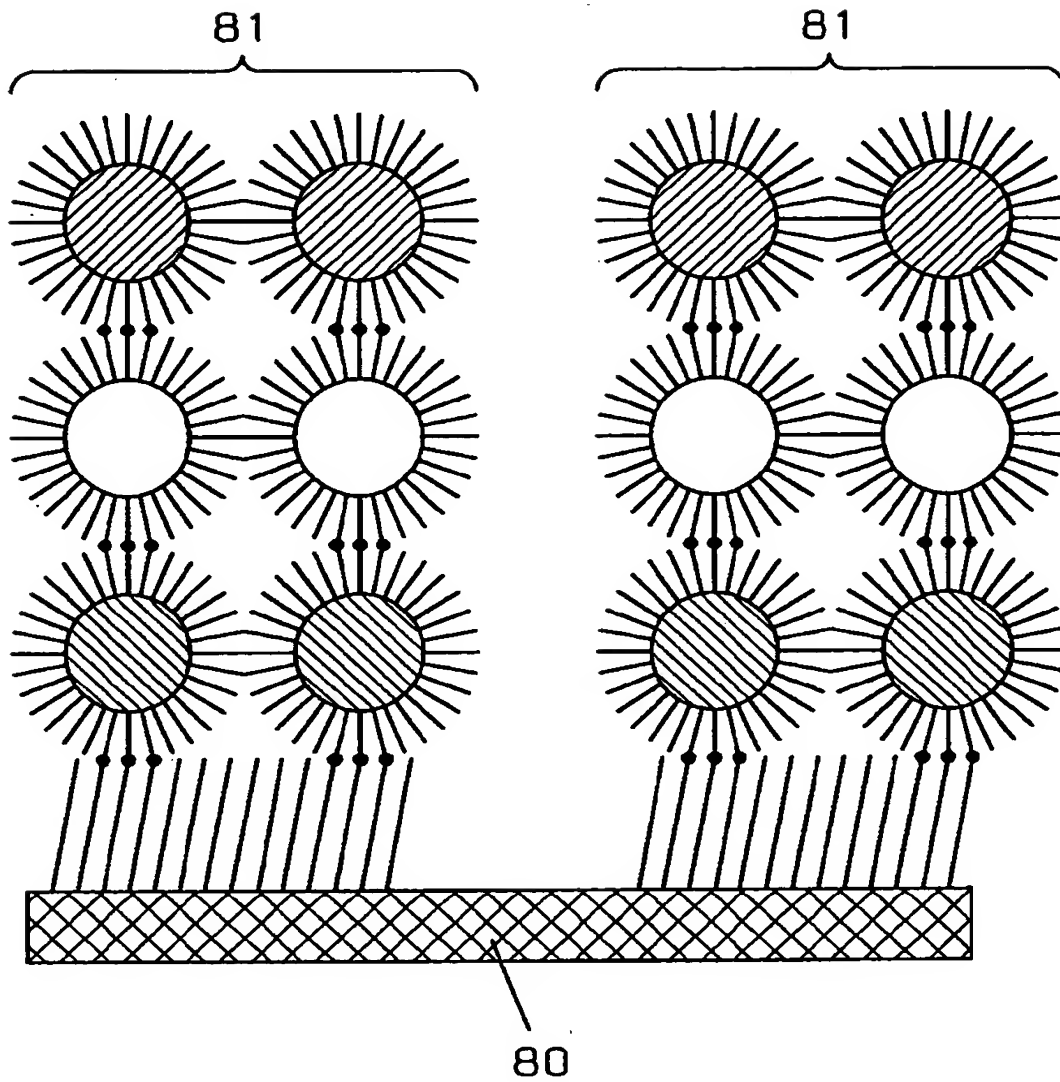
【図 12】



【図13】



【図14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微粒子径の単位で微粒子の膜厚を制御することができ、基板表面に微粒子を均一に固定する方法を提供すること。

【解決手段】 微粒子からなる構造体を支持する基板と微粒子とをそれぞれに形成した有機コーティング膜を介して化学結合を形成させ、固定化することで膜厚分布を制御する。

【選択図】 図 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社